

Perfectionnements aux supports de cathodes à oxydes.

COMPAGNIE GÉNÉRALE DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL résidant en France (Seine).

Demandé le 18 juin 1954, à 15^h 23^m, à Paris.

Délivré le 10 août 1955. — Publié le 3 janvier 1956.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention, système H. Huber et N'Guyen Thien-Chi, vise un perfectionnement apporté aux cathodes à oxydes et consiste dans l'adjonction de carbures de certains métaux au nickel utilisé habituellement comme matériau de support pour les oxydes alcalino-terreux.

Le but de ce perfectionnement est d'obtenir des cathodes à oxydes d'émissivité thermoélectronique élevée et de longue durée par libération de baryum judicieusement contrôlée pendant la vie de la cathode.

On sait que les cathodes à oxydes se présentent sous forme d'un support de nickel de différentes structures, support qui est revêtu d'oxydes alcalino-terreux, en particulier de mélanges d'oxydes de baryum, de strontium et de calcium, ces oxydes étant obtenus en général à partir des carbonates alcalino-terreux.

Le perfectionnement conforme à l'invention s'applique à l'ensemble de ces cathodes.

On sait aussi que le fonctionnement des cathodes à oxydes est basé sur la présence de métal alcalino-terreux en excès Ba incorporé dans le réseau cristallin des oxydes, que la libération de métal alcalino-terreux se fait essentiellement à l'aide d'une réduction chimique de l'oxyde par des agents réducteurs dans le nickel, et qu'il existe un optimum pour la teneur en Ba, un excès trop fort en baryum s'éliminant par évaporation.

Il est connu d'autre part qu'il existe des effets nocifs diminuant la teneur en métal alcalino-terreux dans l'oxyde tels que :

le bombardement ionique dépendant de la densité de courant et de la tension de régime,

des réactions chimiques entre le métal alcalino-terreux et des gaz ou des vapeurs,

l'évaporation thermique dépendant de la température de la cathode.

Si l'on veut avoir une cathode de bonne émissivité et de longue durée, il faut que ces effets nocifs soient maintenus à un niveau tolérable,

c'est-à-dire à un niveau tel que la perte de métal alcalino-terreux soit compensée pendant la vie de la cathode grâce à l'apport provenant de la réduction chimique de l'oxyde par lesdits agents réducteurs dans le nickel. Une réaction à l'état solide a lieu sur la surface de contact entre le revêtement et le nickel-support, à la suite de quoi l'oxyde alcalino-terreux BaO est réduit.

Les agents réducteurs habituels sont le silicium, l'aluminium et le magnésium, additionnés au nickel en faible teneur (de l'ordre du dixième de %). On connaît aussi des cas d'adjonction de titane, tantale ou tungstène.

Tous ces agents réducteurs ont le désavantage que leur pouvoir réducteur est relativement fort, produisant du baryum en proportions trop fortes pour compenser les pertes, et qu'ils forment alors prématurément des couches intermédiaires entre le support et la couche d'oxydes, de même que des dépôts de baryum, ce qui limite la longévité de la cathode.

Ces couches intermédiaires, qui ont été mises en évidence par expérience, et qui correspondent au silicate, à l'aluminate, à l'oxyde de magnésium, au titanate, au tantale et au tungstène, sont en effet susceptibles de :

Altérer la résistance électrique de la cathode dans la direction du flux du courant,

Abaissier la température de la cathode,

Donner naissance à une mauvaise adhérence de la couche,

Ralentir la diffusion de l'agent réducteur et ralentir ainsi le taux de réaction à l'état solide, libérant du baryum aux limites entre le nickel support et le revêtement.

En outre, certains de ces métaux ajoutés, tels que le magnésium, ont le désavantage de former des dépôts métalliques dus à la volatilisation à la température de régime de la cathode.

Afin d'obvier aux inconvénients de ces agents réducteurs, la présente invention préconise l'adjonc-

[1.107.589]

- 2 -

tion, au nickel du support, de carbures métalliques, dont les teneurs seront comprises entre quelques dixièmes de % et quelques %.

On remarquera tout d'abord que les carbures des métaux suivants : W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr, Ti, La, Y, Co, Pr, Th, U, Si, Al, sont très réfractaires et ne donnent aucune crainte pour des dépôts par volatilisation.

Une étude a montré d'autre part que ces carbures fonctionnent comme agents réducteurs vis-à-vis des oxydes alcalino-terreux, mais avec un pouvoir réducteur moins fort que les métaux constituant ces carbures. Par exemple, les carbures de Si, Al, Ti, Ta et W sont moins fortement réducteurs que les métaux Si, Al, Ti, Ta et W. Toutefois, ce pouvoir réducteur est largement suffisant pour compenser les pertes de baryum par les effets nocifs cités ci-dessus. Il s'ensuit que la formation de couches intermédiaires s'effectue plus lentement et que par conséquent la durée de la cathode est plus longue. De plus, la réaction entre les oxydes alcalino-terreux et les carbures forme du carbure de baryum incorporé dans la masse des autres produits accessoires comme tungstate, silicate, etc., ce qui est susceptible de diminuer les mauvais effets des couches intermédiaires.

Le carbure choisi de préférence est le carbure de tungstène.

Le procédé de fabrication du nickel avec adjonction de carbures peut consister :

Soit à mélanger de la poudre de nickel avec la quantité voulue de poudre de carbure pour en faire un comprimé, à fripper ce comprimé, et à le façonner ensuite d'après la technique connue de la métallurgie du nickel,

Soit à ajouter la quantité voulue de poudre de carbure au nickel fondu dans un four à vide.

La grosseur des grains des carbures doit être très homogène, et comprises entre 1 et 30 microns, suivant le type de régime de la cathode. La gros-

seur des grains est en effet un facteur essentiel pour contrôler la vitesse de réaction. Plus le grain est fin, plus la vitesse de réaction est grande.

Si l'on veut alors faire des cathodes à régime poussé à température relativement élevée, où les pertes de baryum sont relativement élevées, il est préférable d'utiliser une poudre de carbure de grains fins. En outre, il est indiqué d'utiliser dans ce cas des teneurs relativement élevées de carbure (1 à 4 %).

Par contre, pour des cathodes à débit et à température de régime relativement faibles, il est indiqué d'utiliser une poudre de carbure à gros grains et de teneur relativement faible (1 % au maximum).

Les supports décrits sont applicables à tous types de cathodes à oxydes utilisés dans les tubes électroniques.

La figure jointe représente une coupe agrandie à travers les couches cathodiques voisines de la surface de séparation du support et des oxydes; on a désigné ici par 1 la couche d'oxydes, et par 2 le support en nickel avec adjonction de carbure conforme à l'invention.

Résumé

Matériau pour supports de cathodes à oxydes, constitué par du nickel avec adjonction d'un petit pourcentage (entre quelques dixièmes de % et quelques %) de carbure métallique.

Utilisation des carbures très réfractaires.

Procédé de fabrication de ce matériau.

A titre de produits industriels nouveaux, cathodes à oxydes utilisant les supports décrits, et tubes électroniques munis de ces cathodes.

COMPAGNIE GÉNÉRALE
DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL.

Par procuration :

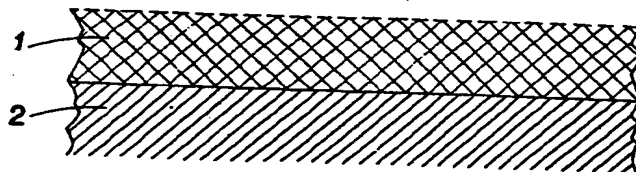
Rodrig GILVARIAN.

Pour la vente des brevets, s'adresser à l'INDUSTRIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15).

N° 1.107.589

Compagnie Générale
de Télégraphie Sans Fil

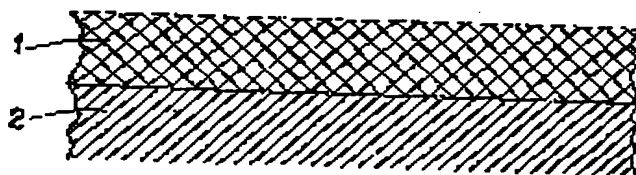
Pl. unique



N° 1.107.869

Compagnie Générale
de Télégraphie Sans Fil

Pl. unique



FRENCH REPUBLIC

PATENT OF INVENTION

MINISTRY
OF INDUSTRY AND COMMERCE

Gr. 12. -- Cl. 4.

No. 1,107,589

DEPARTMENT OF
INDUSTRIAL PROPERTY

H 01 j

Improvements in substrates for oxide-coated cathodes

COMPAGNIE GÉNÉRALE DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL, residing in France (Seine).

Application filed June 18, 1954, at 3:23 p.m., in Paris.
Issued August 10, 1955. -- Published January 3, 1956.

*(Issue of patent delayed in execution of Article 11, § 7,
of the law of July 5, 1844, amended by the law of April 7, 1902.)*

The present invention, the H. Huber and N'Guyen Thien-Chi system, is directed to an improvement in oxide-coated cathodes and consists in the addition of carbides of certain metals to the nickel commonly used as a substrate material for alkaline earth oxides.

The object of this improvement is to obtain oxide-coated cathodes of high thermionic emissivity and long life by virtue of the carefully controlled release of barium over the life of the cathode.

It is known that oxide-coated cathodes are supplied in the form of a nickel substrate of varied structure, coated with alkaline earth oxides, particularly mixtures of barium, strontium and calcium oxides, these oxides generally being obtained from alkaline earth carbonates.

The improvement according to the invention applies to all such cathodes.

It is also known that the mode of operation of oxide-coated cathodes is based on the presence of an alkaline earth metal containing an excess of barium incorporated into the crystal lattices of the oxides, that the release of alkaline earth metal is brought about essentially by chemical reduction of the oxide by means of reducing agents in the nickel, and that there is an ideal barium concentration, too great an excess of barium being eliminated by evaporation.

It is further known that there are deleterious effects that lower the concentration of alkaline earth metal in the oxide, such as:

Ionic bombardment, which is dependent upon the current density and the rated voltage,

Chemical reactions between the alkaline earth metal and gases or vapors,

Thermal evaporation, dependent upon the temperature of the cathode.

If a cathode having good emissivity and long life is to be obtained, then these deleterious effects must be kept to a tolerable level, i.e., to a level such that the loss of alkaline earth metal is offset over the life of the cathode by the contribution resulting from chemical reduction of the oxide by the aforesaid reducing agents in the nickel. A solid-state reaction takes place on the contact surface between the coating and the nickel substrate, as a result of which the alkaline earth oxide BaO is reduced.

The usual reducing agents are silicon, aluminum and magnesium, which are added to the nickel in small concentrations (on the order of a tenth of a percent). Titanium, tantalum or tungsten have also been added in some instances.

All these reducing agents have the disadvantage that their reducing power is relatively high, causing barium to be produced in proportions that are too high to [merely] offset the losses, and they therefore prematurely form intermediate layers between the substrate and the oxide layer, as well as barium deposits, thereby limiting the life of the cathode.

These intermediate layers, which have been discovered by experience and which are composed of silicate, aluminate, magnesium oxide, titanate, tantalum and tungsten, are capable of:

Changing the electrical resistance of the cathode in the direction of current flow,

Lowering the temperature of the cathode,

Causing poor adherence of the layer,

Retarding the diffusion of reducing agent and thus also slowing the rate of the solid-state reaction, causing barium to be released at the boundaries between the nickel substrate and the coating.

In addition, some of these adjuvant metals, such as magnesium, have the disadvantage of forming metal deposits due to volatilization at the operating temperature of the cathode.

To obviate the drawbacks of these reducing agents, the present invention recommends adding to the nickel of the substrate metal carbides in concentrations of a few tenths of a percent to a few percent.

It will be appreciated, first, that the carbides of the metals W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Hf, Zr, Ti, La, Y, Co, Pr, Th, U, Si and Al are highly refractory and pose absolutely no risk of deposits due to volatilization.

Moreover, a study has shown that these carbides function as reducing agents with respect to alkaline earth oxides, but with a lower reducing power than the metals of which these carbides are composed. For example, the carbides of Si, Al, Ti, Ta and W are less strongly reductive than the metals Si, Al, Ti, Ta and W. Nevertheless, this reducing power is still amply sufficient to offset the losses of barium caused by the deleterious effects cited hereinabove. It follows that the formation of intermediate layers occurs more slowly and that the life of the cathode is therefore longer. In addition, the reaction between the alkaline earth oxides and the carbides forms barium carbide, which enters into the mass of other byproducts such as tungstate, silicate, etc., thereby potentially diminishing the ill effects of the intermediate layers.

The carbide selected by preference is tungsten carbide.

The manufacturing process for nickel with the addition of carbides can consist in:

Either mixing the nickel powder with the desired quantity of carbide powder to make a compact from the mixture, sintering this compact, and then shaping it according to the known nickel metallurgy technique;

Or adding the desired quantity of carbide powder to nickel melted in a vacuum oven.

The grain size of the carbides should be very homogeneous and within the 1 to 30 micron range, depending on the type of duty for which the cathode is intended. This is because the grain size is an essential factor for controlling the reaction rate. The finer the grains, the higher the reaction rate.

If cathodes are to be fabricated for heavy-duty operation at relatively high temperatures, where barium losses are relatively high, it is preferable to use a fine-grained carbide powder. In this case it is also advisable to use relatively high carbide concentrations (1 to 4%).

On the other hand, for cathodes that are intended for relatively low outputs and operating temperatures, it is advisable to use a coarse-grained carbide powder with a relatively low

concentration (no more than 1%).

The described substrates are applicable to all types of oxide-coated cathodes used in electron tubes.

The appended figure is an enlarged section through the cathode layers near the boundary surface between the substrate and the oxides, in which 1 denotes the oxide layer and 2 the nickel substrate with the addition of carbide according to the invention.

SUMMARY

A material for oxide-coated-cathode substrates, composed of nickel with the addition of a small percentage (between a few tenths of a percent and a few percent) of metal carbide.

The use of highly refractory carbides.

A manufacturing process for this material.

As novel industrial products, oxide-coated cathodes employing the described substrates, and electron tubes provided with said cathodes.

COMPAGNIE GÉNÉRALE
DE TÉLÉGRAPHIE SANS FIL

Per proc.:

Badrig Gu...jean [name partly illegible]